

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z			
38/22				
38/28				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-351238	(71)出願人	000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(22)出願日	平成4年(1992)12月7日	(72)発明者	植松 美博 山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製 鋼株式会社鉄鋼研究所内
		(72)発明者	平松 直人 山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製 鋼株式会社鉄鋼研究所内
		(74)代理人	弁理士 小橋 信淳 (外1名)

(54)【発明の名称】 製造性及び耐高温酸化性に優れたA1含有フェライト系ステンレス鋼

(57)【要約】

【目的】 1150℃の酸化性雰囲気中で長時間加熱しても異常酸化を発生せず、靱性及び製造性の良好なA1含有フェライト系ステンレス鋼を得る。

【構成】 このA1含有フェライト系ステンレス鋼は、C:0.03重量%以下、Si:0.2重量%以下、Mn:0.3重量%以下、P:0.04重量%以下、S:0.003重量%以下、Cr:15~25重量%、N:0.03重量%以下、Al:1重量%以上で4.5重量%未満、Mo:0.5~2重量%、必要に応じてV及び/又はTi:合計で0.01~0.5重量%、希土類元素及びYの1種又は2種以上:合計で0.01~0.15重量%を含み、残部が実質的にFeである。

【効果】 Mn及びSiを低下した条件下でMoを添加することにより、耐高温酸化特性が改善されると共に、A1含有量が低いことから靱性及び製造性も確保される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 C:0.03重量%以下, Si:0.2重量%以下, Mn:0.3重量%以下, P:0.04重量%以下, S:0.003重量%以下, Cr:15~25重量%, N:0.03重量%以下, Al:1重量%以上で4.5重量%未満, Mo:0.5~2重量%, 希土類元素及びYの1種又は2種以上:合計で0.01~0.15重量%を含み、残部が実質的にFeであることを特徴とする製造性及び耐高温酸化性に優れたAl含有フェライト系ステンレス鋼。

【請求項2】 C:0.03重量%以下, Si:0.2重量%以下, Mn:0.3重量%以下, P:0.04重量%以下, S:0.003重量%以下, Cr:15~25重量%, N:0.03重量%以下, Al:1重量%以上で4.5重量%未満, Mo:0.5~2重量%, V及び/又はTi:合計で0.01~0.5重量%, 希土類元素及びYの1種又は2種以上:合計で0.01~0.15重量%を含み、残部が実質的にFeであることを特徴とする製造性及び耐高温酸化性に優れたAl含有フェライト系ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車排ガス装置、暖房機器等の高温雰囲気中に曝される用途に適したAl含有フェライト系ステンレス鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】Al含有フェライト系ステンレス鋼は、優れた耐高温酸化特性を示し、ストーブのチムニー材等の暖房器具や電熱用材料として広く使用されてきた。また、最近では、自動車の排ガス浄化装置における触媒コンバータの基材として、従来から使用されてきたセラミックスに代えてAl含有フェライト系ステンレス鋼が使用されるようになってきている。従来の触媒コンバータ用基材としてのセラミックスは、熱衝撃に弱く、また熱容量が大いいため触媒反応温度まで昇温するのに時間がかかる等の欠陥がある。高Al含有フェライト系ステンレス鋼等の金属を基材とするメタリックコンバータでは、これらセラミックスに起因する欠陥を改善することができる。

【0003】メタリックコンバータの基材には、板厚50 μ m程度の箔材料が使用される。しかし、箔材料では異常酸化が発生し易い。また、過酷な酸化条件である排ガス雰囲気中で使用されるため、非常に優れた耐高温酸化特性が基材に要求される。この点で、耐高温酸化特性の改善に有効なAlを多量に添加し、且つ希土類元素

(以下、REMと略記する)やYを添加した高Al含有フェライト系ステンレス鋼が注目されており、たとえば20Cr-5Al-REM、Y系ステンレス鋼が使用されている。たとえば、0.01~0.5重量%のYを添加することにより耐高温酸化特性を高めたAl含有フェ

2

ライト系ステンレス鋼が特開平4-128344号公報で紹介されている。また、特開平4-128345号公報では、成分コストを可能な限り低く抑えた条件下で耐酸化性を高めるため、0.06~0.15重量%のLn(ランタニド族元素)を添加し、且つLnとの関係で特定された量のPを含有させることにより熱間加工性を改善したAl含有フェライト系ステンレス鋼が紹介されている。

【0004】

10 【発明が解決しようとする課題】メタリックコンバータは、セラミックスコンバータに比較して排ガス浄化性能に優れているものの、素材コストが高く、製造も困難である。すなわち、メタリックコンバータ用として開発されている従来のフェライト系ステンレス鋼は、多量のCr及びAlを含むため、靱性が十分でなく、成形加工性に問題がある。更に、高温酸化特性を改善するためREMやYを添加すると、スラブ及びホットコイルの靱性が著しく低下する。その結果、熱間圧延等の際に割れが発生し易く、作業能率及び製造歩留りが低く、鋼材コスト

20 【0005】加工性は、Al含有量を低減することによって改善される。しかし、単にAl含有量を低下させただけでは、耐高温酸化特性が低下し、メタリックコンバータとしての用途に適さなくなる。そのため、加工性のある程度犠牲にして、5%程度のAlを含有させている現状である。このように低い加工性は、メタリックコンバータが普及する上での障害になっている。そこで、靱性が良好で製造し易く、鋼材コストが低く、従来の20Cr-5Al-REM、Y系ステンレス鋼と同等以上の耐高温酸化特性を示す材料が望まれていた。本発明は、このような要求に応えるべく案出されたものであり、Al、Mn及びSiを低減した条件下でAl含有フェライト系ステンレス鋼に微量のREM及び/又はYを特定量のMoと共に添加することにより、従来のメタリックコンバータ用ステンレス鋼に匹敵する耐高温酸化特性をもち、製造性に優れたフェライト系ステンレス鋼を提供することを目的とする。

【0006】

30 【課題を解決するための手段】本発明のAl含有フェライト系ステンレス鋼は、その目的を達成するため、C:0.03重量%以下, Si:0.2重量%以下, Mn:0.3重量%以下, P:0.04重量%以下, S:0.003重量%以下, Cr:15~25重量%, N:0.03重量%以下, Al:1重量%以上で4.5重量%未満, Mo:0.5~2重量%, REM及びYの1種又は2種以上:合計で0.01~0.15重量%を含み、Mo $\geq 5 \times (Mn + Si)$ を満足することとを特徴とする。このAl含有フェライト系ステンレス鋼は、更にV及び/又はTiを合計で0.01~0.5重量%を含むことでもある。

【0007】

【作 用】メタリックコンバータ用として使用されている従来の高A1含有フェライト系ステンレス鋼が低い靱性を示すことは、多量のC及びS1を含有していることに原因がある。A1含有量の低下により靱性の改善が図られるものの、単にA1含有量を低くしただけでは耐高温酸化特性が劣化する。本発明者等は、良好な靱性が確保されるようにA1含有量を4、5重量%未満の低下させたフェライト系ステンレス鋼について、各種合金元素が与える影響を調査・研究した。その結果、Mn及びS1を低減した条件下でMoを含有させると、4、5重量%未満の低いA1含有量であっても、優れた耐高温酸化特性が得られることを見出した。

【0008】A1含有フェライト系ステンレス鋼の耐高温酸化特性は改善しMoは有効であるが、このMoの効果は、低Mn化及び低S1化によって著しく大きくなる。その詳細な理由は不明であるが、4、5重量%以上の高A1含有フェライト系ステンレス鋼に匹敵する耐高温酸化特性を付与することができる。しかも、A1含有量が少ないことから、良好な靱性や加工性も確保される。本発明は、この高温雰囲気下における異常酸化の発生機構に及ぼす各種合金元素の影響を調査・研究した結果、完成されたものである。すなわち、Mn含有量及びS1含有量を低下した条件下で微量のREM及び／又はYとMoとを添加するとき、非常に優れた耐高温酸化特性が得られ、1150℃の高温に長時間保持した場合でも異常酸化を起こすことがなくなることを見出した。低Mn化及び低S1化は、その詳細な理由は不明であるが、Mo、REM、Y等の作用を有効に発揮させることに寄与しているものと推察される。そのため、多量のMo、REM、Y等を添加する必要がなく、良好な靱性や強度も確保される。

【0009】以下、本発明のA1含有フェライト系ステンレス鋼に含まれる合金元素及びその含有量を説明する。

C：C含有量の増加に伴って、異常酸化が発生し易くなる。また、多量のC含有は、スラブ及びホットコイルの靱性を劣化させ、熱間加工によって板材に加工することが困難になる。したがって、本発明においては、C含有量の上限を0、03重量%に規定した。

S1：一般的にS1はステンレス鋼の耐高温酸化性を改善する上で有効であると考え、積極的な合金元素として耐高温酸化用ステンレス鋼に添加されている。しかし、A1含有フェライト系ステンレス鋼においては、S1を極力低減させることによって耐高温酸化性の改善が図られ、異常酸化が発生しにくくなる。このようなS1低減による効果は、本発明者等によって見出された現象であり、S1含有量0、2重量%以下で顕著に現れる。

【0010】Mn：熱間加工性を向上させる上で有効な合金元素であるが、高A1フェライト系ステンレス鋼

においては耐高温酸化特性に悪影響を及ぼし、短時間で異常酸化が発生する。Mn含有量が耐高温酸化特性に与える影響は、本発明者等が見出した現象であり、本成分系鋼の表層に形成されるA1₂O₃皮膜中にMnが混入し、耐高温酸化特性に悪影響を及ぼすC系、Mn系の酸化物を生成させ、異常酸化の発生を助長する。異常酸化を抑制し耐高温酸化特性を向上させる上から、Mn含有量は可能な限り少なくすることが好ましい。また、Mn含有量の低下に伴って、靱性も向上する。しかし、製鋼用原料であるスクラップから混入することから、Mn含有量を極端に低下することは、製造コストの上昇を招く。そこで、本発明においては、Mn含有量の上限を0、3重量%、好ましくは0、2重量%に規定した。

【0011】P：耐高温酸化特性に悪影響を及ぼす元素であり、低い方が好ましい。また、P含有量が高いと、熱延板の靱性も低下する。そこで、本発明においては、P含有量を0、04重量%以下に規定した。

S：REM及びYと結合して硫化物系介在物となり、鋼の表面性状を悪化させる。また、硫化物の生成により、耐高温酸化特性に寄与するREM及びYを消費する。そのため、多量のREM、Y等を添加することが必要となり、鋼の靱性を劣化させる。Sによる弊害は、含有量が0、003重量%を超えることで顕著に現れる。そこで、本発明においては、S含有量の上限を0、003重量%、好ましくは0、002重量%に規定した。

【0012】Cr：鋼の耐高温酸化性を改善するために必要な基本的な合金元素である。15重量%以上のCrを含有させることにより、堅牢な酸化皮膜が形成され、鋼の異常酸化が抑制される。しかし、25重量%を超える多量のCrを含有すると、スラブ及びホットコイルの靱性が低下し、製造性が悪くなる。したがって、本発明においては、Cr含有量を15～25重量%の範囲に設定した。

N：鋼中のA1と結合し、異常酸化の起点となるA1Nを生成する。また、ステンレス鋼の靱性を低下し、製造性を悪化させる。そこで、本発明においては、N含有量の上限を0、03重量%に規定した。

【0013】Al：Crと同様に耐高温酸化特性を維持するために必要な合金元素であり、表層にA1₂O₃を形成することによって優れた耐高温酸化特性を付与する。特に板厚が100μm以下の箔材料では、異常酸化の抑制に有効なA1₂O₃層を十分に発達させるため、1重量%以上のA1を含有させる。しかし、4、5重量%以上に多量のA1を含有すると、スラブ及びホットコイルの靱性が劣化し、製造歩留りの低下、ひいては鋼材コストの上昇を招く。そこで、本発明においては、靱性及び加工性を考慮して、A1含有量を1重量%以上で4、5重量%未満の範囲に設定した。

【0014】Mo：本発明のステンレス鋼において重要な役割を果たす合金元素である。従来、Moは、揮発性

の高い酸化物を形成し易いことから、銅の耐高温酸化特性を劣化するとされている。しかし、低Si化及び低Mn化した本発明のステンレス銅においては、Moの添加によって耐高温酸化特性が著しく改善され、高温強度も優れたものとなる。このようなMoの効果は、0.5重量%以上の含有量で顕著に現れる。しかし、多量にMoを添加させると、銅の靱性が劣化し、製造性が悪くなる。そこで、本発明においては、Mo含有量を0.5〜2重量%の範囲に設定した。

【0015】REM及びY： 高Alフェライト系ステンレス銅の耐高温酸化特性を改善するために重要な合金元素である。La、Ce等のREMやYを添加すると、銅材表面に形成される酸化皮膜が緻密化し、安定性に優れたものとなる。その結果、溶材料で発生し易い異常酸化が抑制される。また、下地銅に対する酸化皮膜の密着性も向上する。

【0016】REM及びYが耐酸化性の向上及び異常酸化の抑制に与える効果は、0.01重量%以上の含有で顕著になる。しかし、0.15重量%を超える多量のREM及びYを含有させると、熱間加工性及び靱性が悪化し、製造が困難になる。また、多量のREM及びY含有は、異常酸化の起点となる非金属介在物の析出を助長させ、却って耐高温酸化特性を劣化させる。したがって、本発明においては、REM及びYの含有量を合計で0.01〜0.15重量%の範囲に設定した。

【0017】V及びTi： 本発明のAl含有フェライト系ステンレス銅に必要に応じて添加される合金元素であり、銅中のC又はNと結合することにより銅の靱性を著しく改善する作用を呈する。メタリックコンバータ等の高温用途に使用されるステンレス鋼は、冷熱サイクルを受けるため、酸化皮膜が剥離し易い環境に曝される。下地銅に対する酸化皮膜の密着性は、前述したREM及びYに加え、V又はTiによっても改善することができ

る。そこで、靱性の低下や銅材コストの上昇につながり易いREM及びYの添加量を低く抑え、その分をV又はTiで補償することができる。これにより、非常に優れた密着性を酸化皮膜に与え、異常酸化を抑制することが可能になる。このような効果を得るためには、合計で0.01重量%以上のV又はTiを含有させることが必要である。しかし、0.5重量%を超えて多量のV又はTiが含まれると、銅が硬質になり、加工性が劣化する。そこで、V又はTiを含有させる場合には、その範囲を0.01〜0.5重量%に設定する。

【0018】

【実施例】

実施例1：表1に示す各種ステンレス銅を真空溶解し、鍛造、切削、熱延を行った後、焼鈍及び冷間圧延を繰り返して、板厚50μmの箔材料を製造した。得られた箔材料を1150℃の酸化試験に供し、異常酸化が発生するまでの時間を調査した。異常酸化の発生は、各供試材を適宜加熱から取り出し、通常検出される薄く且つ均一な酸化皮膜の他に隆起状酸化物を目視観察することにより判定した。そして、この隆起状酸化物が観察されるまでの通算酸化時間を、異常酸化発生時間として表1に示した。表1において、試験記号Aは、メタリックコンバータ用として従来から使用されている銅であり、1150℃の加熱試験で170時間まで異常酸化を起こさない。試験記号Bは、A銅に比較してAl含有量を3重量%まで下げた銅であり、85時間で異常酸化が発生している。また、Al含有量及びCr含有量をそれぞれ3重量%及び18重量%まで下げた銅Cでは、80時間で異常酸化が発生した。このことから、靱性の改善を狙って単にCr含有量及びAl含有量を下げただけでは、メタリックコンバータ用として要求される高温酸化特性をもたなくなることが判る。

【表1】

表1: 合金成分と異常酸化発生時間及び衝撃靱性との関係

試験 記号	合 金 成 分 及 び 含 有 量 (重量%)								異常酸化発生 時間 (時)	衝 撃 靱 性 (J/cm ²)	用
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Mo			
A	0.012	0.35	0.34	0.024	0.0021	20.16	5.22	—	0.06	170	11
B	0.014	0.35	0.27	0.023	0.0021	20.19	3.14	—	0.06	85	23
C	0.015	0.34	0.33	0.024	0.0020	18.02	3.30	—	0.07	80	36
D	0.013	0.36	0.32	0.024	0.0019	20.09	3.41	0.51	0.04	190	29
E	0.012	0.34	0.31	0.022	0.0018	20.16	3.37	1.03	0.04	220	21
F	0.011	0.34	0.34	0.024	0.0020	20.01	3.31	1.52	0.05	250	16
G	0.012	0.33	0.35	0.021	0.0021	20.29	3.26	1.91	0.05	270	13
H	0.013	0.34	0.12	0.024	0.0020	20.05	3.29	1.88	0.06	300	17
I	0.012	0.35	0.11	0.025	0.0019	20.08	3.43	1.79	0.06	310	21
J	0.011	0.18	0.08	0.024	0.0019	19.15	3.36	1.83	0.04	320	26
K	0.013	0.12	0.10	0.024	0.0021	20.14	3.35	1.85	0.05	350	28
L	0.013	0.10	0.08	0.022	0.0020	20.10	3.32	1.93	0.05	370	31

【0019】良好な靱性が確保されるAl含有量3～4重量%の範囲で、他の合金元素が耐高温酸化特性に与える影響を調査した。なお、耐高温酸化特性の改善に有効であることが知られているREM, Y等は、原料価格が極めて高く、しかも添加量が多くなるに従って靱性を著しく低下させる。したがって、本実施例においては、REM及びYの添加量0.06重量%を限度として検討を進めた。この検討の過程で、Mo添加により耐高温酸化特性が改善されることを見出した。表1の試験記号D～Gは、耐高温酸化特性に与えるMo含有量の影響を調べた鋼である。D～G鋼の耐高温酸化特性に関する試験結果をMo含有量との関係で整理したところ、図1に示すようにMo含有量の増加に伴って耐高温酸化特性が改善され、異常酸化が発生するまでの時間が長くなってい

る。しかし、D～G鋼を熱間圧延したままのホットコイルは、Mo含有量の増加に伴って靱性が低下する傾向がみられる。

【0020】試験記号H及びIとして示すように、Mn含有量を低下した条件下でMoを添加したとき、靱性の回復がみられた。また、Mn含有量の低下は、耐高温酸化特性の改善にも有効であった。H鋼及びI鋼は、Mn以外の成分含有量がG鋼とほぼ同じであるにも拘らず、G鋼に比較して靱性が向上しており、異常酸化が発生させるまでの時間が長くなっている。しかし、量産ラインによる製造を考慮するとき、スクラップから混入するMnの含有量を低くコントロールすることは困難であることから、他の合金元素が与える影響を調査した。その結果、Mnと共にSiを低減させるとき、靱性及び耐高温

酸化特性が更に改善されることが判った。

【0021】Siは、従来からステンレス鋼の耐高温酸化特性の改善に有効な元素とされ、積極的に添加されている。しかし、本発明者等の検討によると、Moを添加したA1含有フェライト系ステンレス鋼においては、Si含有量の増加に伴って却って耐高温酸化特性が劣化し、異常酸化が発生し易くなることが判明した。たとえば、Si含有量を低下させたMo添加A1含有フェライト系ステンレス鋼（試験記号J～L）にみられるように、Si含有量が低くなると共に優れた耐高温酸化特性が示されている。また、Si含有量が少ないJ～L鋼の靱性は、G鋼に比較し著しく大きな値を示している。

【0022】なお、Siは脱酸効果を得るために添加されることがあるが、A1含有フェライト系ステンレス鋼では、脱酸効果の大きなA1を多量に添加していること

から、特にSi脱酸の必要はない。したがって、量産ラインで製造するに際し、Si含有量を極力低くすることは可能である。以上のことから、Mn含有量及びSi含有量を低減した条件下でMoを添加するとき、A1含有量が低いものでも従来の高A1含有フェライト系ステンレス鋼と同様以上の耐高温酸化特性を示すことが判る。しかも、低Mn及び低Siによって靱性の改善が図られ、割れ等の欠陥を発生させることなく熱間圧延できる材料が得られた。

10 【0023】実施例2：表2に示した各種鋼を使用し、実施例1と同様に板厚50 μ mの箔材料を製造した。各供試材を1150℃の酸化試験に供し、異常酸化が発生した時間を測定した。試験結果を、表2に併せ示す。

【表2】

表2: 異常酸化に与える合金成分の影響

試験 番号	合 金 成 分 及 び 含 有 量										(重量%)		異常酸化発生 時間 (時)	衝 撃 靱 性 (J/cm ²)	用
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Mo	Fe	Y	そ の 他				
1	0.011	0.10	0.14	0.026	0.0020	20.12	3.81	1.78	0.06	—	—	270	22	本	
2	0.012	0.16	0.18	0.024	0.0021	20.18	3.73	1.32	0.06	—	Ti : 0.04	200	20		
3	0.012	0.07	0.11	0.023	0.0009	18.02	2.96	1.81	—	0.07	—	290	25		
4	0.013	0.08	0.14	0.023	0.0019	20.16	2.67	1.92	0.04	—	—	190	31	明	
5	0.009	0.11	0.07	0.024	0.0021	20.11	3.65	0.96	0.04	—	V : 0.03	190	31		
6	0.012	0.09	0.10	0.025	0.0016	20.08	4.33	0.87	0.05	—	—	340	23		
7	0.014	0.10	0.17	0.024	0.0021	20.29	4.24	1.90	—	0.06	—	520	19	網	
8	0.012	0.35	0.32	0.026	0.0020	20.21	5.09	—	0.06	—	—	160	11		
9	0.010	0.32	0.31	0.024	0.0021	20.11	3.06	—	0.06	—	Ti : 0.05	60	38		
10	0.012	0.08	0.11	0.023	0.0009	19.10	3.11	—	0.04	—	—	75	39	較	
11	0.010	0.25	0.36	0.024	0.0018	20.08	3.16	3.11	0.05	—	V : 0.05	310	9		
12	0.012	0.08	0.45	0.022	0.0020	20.09	0.81	1.83	—	0.05	—	40	37		
13	0.010	0.36	0.09	0.022	0.0017	20.04	5.36	3.36	0.05	—	—	—	—	網	

【0024】本発明に従った試験番号1~7の供試材は、何れも異常酸化発生時間が200時間を超えており、メタリックコンバータ用に従来から使用されている比較鋼8よりも優れた耐高温酸化特性を示していた。また、試験番号1~7の供試材は、熱延したままのホットコイルとして、 19 J/cm^2 以上の優れた衝撃靱性を示した。そのため、製造性に優れ、作業能率が良く、且

つ歩留りの低下が少ないことから、製造コストを低くすることができた。これに対し、比較鋼9、10及び12は、Al含有量が低いことから衝撃靱性が良好であるものの、75時間以内に異常酸化が発生しており、耐高温酸化特性に劣っていた。また、Al含有量及びMo含有量を共に3重量%以上とした比較鋼11は、耐高温酸化性が良好であるものの、衝撃靱性が極めて低く、製造が

困難であった。更に、比較鋼13は、Al、Si及びMoを多量に含むことから、靱性が非常に低く、熱間圧延できないものであった。

【0025】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明のAl含有フェライト系ステンレス鋼においては、低Mn及び低Siの条件下で特定量のMoを添加することにより、Al含有量が比較的低いものであっても、優れた耐高温酸化特性を付与することができる。しかも、Mn及びSi*

*の低減は、Al含有量の低下と相俟つてフェライト系ステンレス鋼の靱性及び製造性、加工性を改善する。したがって、安価なコストでメタリックコンバータ等の高温用途に適した材料が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 板厚50 μ mのAl含有フェライト系ステンレス鋼の1150℃における異常酸化発生に及ぼすMo含有量の影響

【図1】

